

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-323126

(43)Date of publication of application : 24.11.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 11-136275

(71)Applicant : JAPAN STORAGE BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 17.05.1999

(72)Inventor : USUMI TAKESHI
YASUDA HIDEO

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND ITS CHARGING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enhance discharge capacity and energy density by providing a Li ion conductive porous high polymer electrolyte in a negative electrode mix layer containing a carbon material and having a specific porosity and by including Li in the pores of the electrolyte in a charged state.

SOLUTION: The porosity of a negative electrode mix layer is set to 10-50%. Thereby, the safety and the cycle characteristic of this battery are improved. The safety is further improved by setting the volume ratio of a Li ion conductive porous high polymer electrolyte within the pore parts of the negative electrode mix layer to 0.01-0.6. The weight of a positive electrode active material and the weight of a carbon material of a negative electrode are preferably determined so as to satisfy the following relationship: (the reversible capacity of the positive electrode)/(the reversible capacity of the negative electrode + the irreversible capacity of the negative electrode)>1. Thereby, Li is deposited on the negative electrode so that high capacity and high energy density can be accomplished. At that time, the electrically deposited Li is received in the pores inside the negative electrode mix layer.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-323126
(P2000-323126A)

(43) 公開日 平成12年11月24日 (2000. 11. 24)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-マコ-ト*(参考)

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

D 5 H 0 1 4

10/40

10/40

Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平11-136275

(22) 出願日

平成11年 5 月17日 (1999. 5. 17)

(71) 出願人 000004282

日本電池株式会社

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1 番地

(72) 発明者 羽隅 毅

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1 番地 日本電池株式会社内

(72) 発明者 安田 秀雄

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町
1 番地 日本電池株式会社内

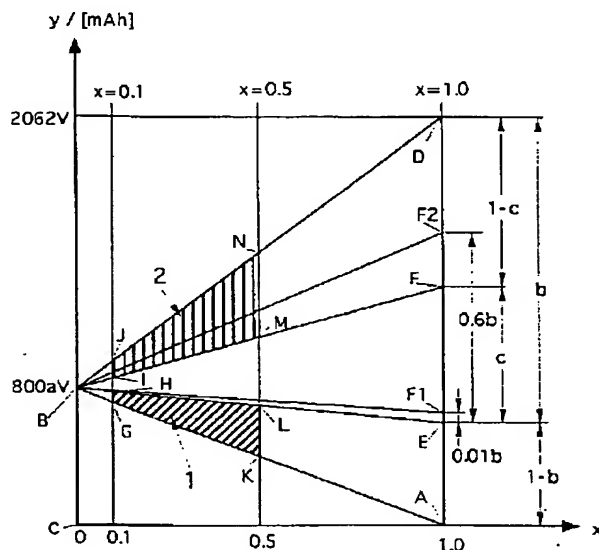
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解質二次電池およびその充電方法。

(57) 【要約】

【課題】 従来のリチウムイオン電池では、電池の安全性を確保するために負極活物質である炭素材料の利用率を制限したため、負極のエネルギー密度は低くなり、そのためエネルギー密度のより高い電池は得られなかった。

【解決手段】 炭素材料を含みかつ空孔度が10%以上、50%以下の負極合剤層中にリチウムイオン導電性有孔性高分子電解質を備え、充電状態において負極合剤層中のリチウムイオン導電性有孔性高分子電解質の空孔内に金属リチウムが存在させる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素材料を含みかつ空孔度が10%以上、50%以下の負極合剤層中にリチウムイオン導電性有孔性高分子電解質を備え、充電状態において負極合剤層中のリチウムイオン導電性有孔性高分子電解質の空孔内に金属リチウムが存在することを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項2】 金属リチウムの析出電位まで負極を充電することを特徴とする請求項1記載の非水電解質二次電池。

【請求項3】 正極合剤層の表面または／および空孔中にリチウムイオン導電性有孔性高分子電解質を備えることを特徴とする請求項1または2記載の非水電解質二次電池。

【請求項4】 リチウムイオン導電性有孔性高分子電解質が、負極合剤層の空孔体積の0.1%以上、60%以下を占めることを特徴とする請求項1～3記載の非水電解質二次電池。

【請求項5】 正極活物質と負極活物質がつぎの関係を満たすことを特徴とする請求項1～4記載の非水電解質二次電池。(正極活物質の可逆容量[mAh]) / (炭素材料の可逆容量[mAh] + 炭素材料の不可逆容量[mAh]) > 1

【請求項6】 間欠充電することを特徴とする請求項1～5記載の非水電解質二次電池の充電方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は非水電解質二次電池およびその充電方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 非水系の電解質を使用し、負極に金属リチウムを使用する非水電解質二次電池（以下二次電池）は、3[V]以上の高電圧系電池とすることが可能であるため、高エネルギー密度化が可能であるが、充電時に金属リチウムのデンドライト析出によって短絡が発生しやすく、サイクル寿命が短いという欠点がある。

【0003】 そのために、金属リチウムのかわりに、金属リチウムのデンドライトが析出しにくいグラファイトやカーボン等の炭素材料を使用し、正極にコバルト酸リチウムを使用し、セパレータとしてシャットダウン機能を備えた樹脂膜を使用した、いわゆるリチウムイオン電池が実用化されている。

【0004】 リチウムイオン電池では、充電時に正極活物質中からリチウムイオンが電解液中に溶け出し、電解液中のリチウムイオンが負極活物質である炭素材料に吸蔵される。放電では逆の反応がおこる。例えば、コバルト酸リチウム(LiCoO₂)正極活物質において、LiCoO₂からCoO₂ + e⁻ + Li⁺となる反応に基づく理論容量は274[mAh/g]であるが、この材料を100%まで充電すると電位が貴になり、また、可逆性が

低下するため、実際の電池では充電の上限電圧を4.1～4.2[V]とすることで可逆性の高い領域、すなわち可逆容量(コバルト酸リチウムの場合、理論容量の半分程度)で使用されている。また、過充電による金属リチウムの析出を避けるために、正極に対して過剰な量の炭素材料を備えた負極が用いられる。つまり、従来の電池においては正極の活物質がLi_{0.5}CoO₂まで充電し、リチウムがそのまま負極に吸蔵された場合でも、炭素材料の理論容量の70～80%(Li_{0.5}CoO₂、a<0.70)になるよう正・負極の量を調整している。ここで、炭素材料の理論容量とは、例えば黒鉛の場合、CからLiC₆まで充電したときの容量であり、372[mAh/g]である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 このため、リチウムイオン電池においては、通常の使用状態では、負極に金属リチウムは析出しにくく、短絡が生じず、安全性の高い電池が得られる。しかしながら、炭素材料の利用率を制限したため、負極のエネルギー密度は低くなり、そのため放電容量の大きい、エネルギー密度のより高い電池を製作することはできないという問題があった。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、非水電解質二次電池において、炭素材料を含みかつ空孔度が10%以上、50%以下の負極合剤層中にリチウムイオン導電性有孔性高分子電解質を備え、充電状態において負極合剤層中のリチウムイオン導電性有孔性高分子電解質の空孔内に金属リチウムが存在させることで、上記問題を解決するものである。

【0007】 なおここで「充電状態」とは、正極活物質が可逆なりチウムを放出した状態である。

【0008】 また本発明は、金属リチウムの析出電位まで負極を充電することを特徴とする。

【0009】 さらに本発明は、正極合剤層の表面または／および空孔中にリチウムイオン導電性有孔性高分子電解質を備えることを特徴とする。

【0010】 また本発明は、リチウムイオン導電性有孔性高分子電解質が、負極合剤層の空孔体積の0.1%以上、60%以下を占めることを特徴とする。

【0011】 さらに本発明は、正極活物質と負極活物質がつぎの関係を満たすことを特徴とする。

(正極活物質の可逆容量[mAh]) / (炭素材料の可逆容量[mAh] + 炭素材料の不可逆容量[mAh]) > 1

また本発明は、充電方法において、間欠充電することを特徴とする。

【0012】

【発明の実施の形態】 つぎに、本発明の実施形態を、図面を参照して説明する。

【0013】 本発明になる非水電解質二次電池は、炭素

材料を含みかつ空孔度が10%以上、50%以下の負極合剤層中にリチウムイオン導電性有孔性高分子電解質を備え、充電状態において負極合剤層中にリチウムイオン導電性有孔性高分子電解質の空孔内に金属リチウムが存在することを特徴とする。

【0014】本発明になる非水電解質二次電池の負極合剤層は、負極活物質とバインダーとを含む固体部分と、負極合剤層の空孔部分とからなり、負極合剤層の空孔部分には電解液で膨潤したリチウムイオン導電性有孔性高分子電解質を備えている。そこで、この負極合剤層が、金属リチウムをどれほど析出できるかの理論計算をおこなった。各部分の体積と理論容量の関係を図1を用いて説明する。

【0015】なお、電池の使用状態では、有孔性高分子電解質は電解液で膨潤しており、有孔性高分子電解質の孔部分も電解液で満たされているが、金属リチウムが析出できる空所としては、負極合剤層の負極活物質、バインダー、および電解液で膨潤した有孔性高分子電解質の高分子部分を合計した全固体部分以外の空孔とした。すなわち、電解液で満たされている有孔性高分子電解質の空孔部分にもリチウムが析出できるものとした。

【0016】ただし、各記号は次のように定義する。

【0017】 V ：負極合剤層の全体積／[cc]

$1-x$ ：負極合剤層の固体部分の体積比率、ただし $0 \leq x \leq 0.5$

x ：負極合剤層の空孔部分の体積比率（したがって、負極合剤層の多孔度は $100x\%$ となる）

$(1-x)V$ ：負極合剤層の固体部分の体積／[cc]

xV ：負極合剤層の空孔部分の体積／[cc]

a ：負極合剤層の固体部分のうち、炭素材料の体積比率、ただし $0 < a \leq 1$

$1-a$ ：負極合剤層の固体部分のうち、バインダーの体積比率

$a(1-x)V$ ：負極合剤層の炭素材料の体積／[cc]

$(1-a)(1-x)V$ ：負極合剤層のバインダーの体積／[cc]

b ：負極合剤層の空孔部分のうち、有孔性高分子電解質の体積比率、ただし $0 < b < 1$

$1-b$ ：負極合剤層の空孔部分のうち、有孔性高分子電解質が存在しない空孔の体積比率

$b \times V$ ：負極合剤層の空孔部分のうち、有孔性高分子電解質の体積／cc

$(1-b) \times V$ ：負極合剤層の空孔部分のうち、有孔性高分子電解質が存在しない空孔の体積／[cc]

c ：負極合剤層の空孔部分に存在する有孔性高分子電解質の、高分子の体積比率、ただし $0.01 < c < 0.6$

$1-c$ ：負極合剤層の空孔部分に存在する有孔性高分子電解質の、空孔部分の体積比率

$x b (1-c) V$ ：負極合剤層の空孔部分に存在する有

孔性高分子電解質の、高分子の体積／[cc]

$x b c V$ ：負極合剤層の空孔部分に存在する有孔性高分子電解質の、孔部分の体積／[cc]

$(1+b c) \times V$ ：負極合剤層の空孔部分の合計体積／[cc]

y ：負極の理論容量／[mAh]

y_u ：負極合剤層の空孔部分に析出したリチウムの理論容量／[mAh]

y_c ：炭素材料の理論容量／[mAh]

また、炭素材料の単位体積当たりの理論容量は 800 [mAh/cc]、リチウムの単位体積当たりの理論容量は 2062 [mAh/cc] とする。

【0018】図1は、負極合剤層の固体部分の体積比率 (x) と負極の理論容量 (y) の関係を示したものである。

【0019】図1において、直線ABは炭素材料の理論容量 (y_c) を示し、 $y = -800axV + 800aV$ で表わされる。A点では ($x=1$ すなわち負極合剤層が空所のみの場合)、炭素材料の体積は 0 [cc] となるので、理論容量は 0 [mAh] となり、B点では ($x=0$ すなわち負極合剤層の空孔がない場合)、炭素材料の体積は $aVcc$ となるので、理論容量は $800aV$ [mAh] となる。すなわち、直線ABは、炭素材料にリチウムがインターカレートすることにより充電がおこなわれる充電量の上限を示している。図1において、ABCで囲まれた領域が炭素材料の理論容量による部分であり、負極合剤層の固体部分の比率 x と負極合剤層の固体部分のうちの炭素材料の体積比率 a によって変化する。

【0020】また、図1において、斜線部1と斜線部2の合計で表わされる、炭素材料の理論容量 (y_c) とリチウムの理論容量との合計理論容量 (y_{tot}) は、 $y_{tot} = 2062(1-cb) \times V - 800axV + 800aV$ で表わされる。

【0021】図1において、ABEで囲まれた領域は、負極合剤層の空孔部分のうち、有孔性高分子電解質が存在しない空孔部分にリチウムが析出した場合の、リチウムの理論容量を示す。点Eは、負極合剤層の空孔部分のうち、有孔性高分子電解質の体積比率 b によって変化する、 $b=0$ すなわち有孔性高分子電解質が存在しない場合にはDと一致し、 $b=1$ すなわち負極合剤層の空孔部分がすべて有孔性高分子電解質で充填されている場合にはAと一致する。

【0022】また、図1において、EBDで囲まれた領域は、負極合剤層の空孔部分に存在する有孔性高分子固体電解質を示す。このうち、EBFで囲まれた領域は有孔性高分子固体電解質の高分子部分であり、FBDで囲まれた領域は有孔性高分子固体電解質の孔の部分である。点Fの位置は負極合剤層の空孔部分に存在する有孔性高分子電解質の、高分子の体積比率 c によって変化する、例えば $c=0.01$ の場合にはF1となり、また c

= 0.6 の場合には F2 となる。

【0023】本発明になる非水電解質二次電池においては、リチウムが析出できる領域は図1に斜線で示した部分である。すなわち、直線 $x = 0.1$ 、直線 $x = 0.5$ 、直線 AB、直線 EB で囲まれた領域、すなわち GHLK で囲まれた領域（負極合剤層の空孔部分で、有孔性高分子電解質が存在しない空所1）と、直線 $x = 0.1$ 、直線 $x = 0.5$ 、直線 AB、直線 DB で囲まれた領域、すなわち IJNM で囲まれた領域（有孔性高分子電解質の孔の部分2）である。この領域内を使用することにより、従来の金属リチウム二次電池よりも容量を増大させることができ、リチウムイオン二次電池より容量を増大できる。

【0024】なお、負極合剤層の多孔度（いいかえると、負極合剤層の空孔部分の体積比率）を変えて様々な実験をした結果、負極合剤層の多孔度を10%以上、50%以下とした時、優れた安全性とサイクル特性を示すことがわかった。また、多孔度が20%以上、40%以下のとき、サイクル特性ならびに安全性がさらに優れており、加えて高率放電特性も優れていることがわかった。

【0025】これは、グラファイト間の結合が強固で電気導性が十分あったためであり、かつ負極内に孔性高分子電解質が十分に存在することから、充放電に必要なリチウムイオンの拡散が容易におこなわれたためである。

【0026】本発明になる非水電解質電池においては、正極合剤層の孔中や表面にリチウムイオン導電性有孔性高分子電解質を備えることにより、電池の特性をいっそう改善することが可能である。また、金属リチウムの析出電位まで負極を充電することにより、電池の容量をさらに増大させることができる。

【0027】さらに、負極合剤層の空孔部分のうち、有孔性高分子電解質の体積比率は、0.01から0.6の時、電池の安全性向上に有効であり、0.02から0.2の時、より有効であり、より好ましくは0.05から0.13の時であった。

【0028】本発明になる非水電解質電池においては、正極活物質の重量と負極の炭素材料の重量を、次の式を満たすように決定した。

$$(\text{正極の可逆容量 [mAh]}) / (\text{負極の可逆容量 [mAh]} + \text{負極の不可逆容量 [mAh]}) > 1$$

ここで、正極の可逆容量は充放電可能な領域の容量であるだけでなく、サイクル特性の良好な領域での容量である。これは正極活物質中のすべてのリチウムを放出しようとする場合、正極活物質は構造的に不安定的となり、可逆性が低下しサイクルに伴う容量の低下がおこる。そのため可逆性が高く、かつ実用的な電流がとりだせる領域（可逆容量）で正極活物質を使用することが好ましい。

【0029】次に炭素材料の理論的な可逆容量とは、CからLiC₆まで充電した時の容量であり、372 [mAh/g]である。また、不可逆反応は炭素材料の状態により多少変化すると考えられるが、ここでは炭素材料の不可逆容量として示している。この値は、電池組立直後の第一サイクルの充電電気量と第二サイクルの充電電気量との差で表すことができる。ただし、第一サイクルの充電後には電池電圧2.75 [V]まで放電率0.1C以下の定電流で放電しなければならない。

【0030】上記の式によって決定される正極と負極とを備える電池は、負極において金属リチウムが析出することで、従来の電池と比較して、高容量・高エネルギー密度を達成する。しかしながら金属リチウムの電析はデンドライトとなりやすいため、短絡やサイクルに伴う容量低下が生じるので、金属リチウムの電析を、負極合剤層の内部の孔に納まるようにすると、短絡の発生を抑えられ、また、金属リチウムの脱離を低減できるためサイクル寿命特性を向上できる。

【0031】負極合剤層の内部の孔にリチウムを電析させるには、定電流による充電をおこなう第一段階と間欠充電をおこなう第二段階との、二つの段階を持つ充電法が良い。この第一段階は炭素中ヘンターカレートさせる充電に相当し、第二段階はリチウムの電析充電に相当する。第二段階のリチウムの電析充電においては間欠充電をおこなうのが好ましい。ここで、間欠充電とは、充電期間と休止期間と交互に繰り返す充電法である。この休止期間には放電期間を含むことができる。つまり、休止期間での停電もしくは放電により、負極におけるデンドライトを抑制でき、電極内でリチウムイオンの拡散を促進することにより、電極中で比較的均一に金属リチウムを析出できるものである。

【0032】負極合剤層の孔中に孔性高分子電解質を形成する方法は以下の通りである。電解液で膨潤する高分子を有機溶媒に溶解し、高分子ペーストを作成し、この高分子ペーストを負極合剤層に含浸したのち、高分子と相溶性がなく、かつ前記の有機溶媒と相溶性のある液体で高分子溶液中の有機溶媒を抽出した。このことにより電極の孔の部分ならびに電極表面に孔性高分子を充填できた。ここで有機溶媒と相溶性のある液体として、水を使用することができる。

【0033】なお、負極合剤層の表面には孔性高分子電解質が存在してもよいが、充電時にリチウムデンドライトが生成し易くなるため、過剰に存在しないほうが好ましいと考えられる。

【0034】また、孔性高分子電解質の形成は正極に対しても適用可能であり、安全性を向上させるためには正極に対してもおこなうことが好ましい。孔性高分子は電解液により膨潤することで、リチウムイオン導電性有孔性高分子となり、従来の固体電解質より高率での充放電特性に優れた高い性能を示すことができる。

【0035】これに加えて、活物質近傍の遊離の電解液を減らすことができるため、安全性を向上できる。これらの正負極は従来のセパレータを組み合わせ、電池エレメントを形成することができるが、従来のセパレータは、その材質自体はイオン伝導性ならびに電子伝導性が乏しく、リチウムイオンの移動を阻害する働きを示す。そこで従来のセパレータの代わりにリチウムイオン導電性有孔性高分子からなるセパレータを使用することが好ましい。

【0036】この有孔性リチウムイオン導電性高分子セパレータは、前記の高分子ペーストを板ガラスの上に膜状に塗布したのち、板ガラスとペーストとを水中に投じ、有機溶媒を抽出することで作製できる。このリチウムイオン導電性有孔性高分子セパレータと前記の正負極とを組み合わせ、電池エレメントを作製し、電解液を加えた場合、リチウムイオン導電性有孔性高分子は正負極活物質間に存在するといえる。この正負極活物質間とは、電極の孔内、電極の表面ならびに正・負極間を含む。

【0037】また、従来の電池では正極・負極間にポリエチレンやポリプロピレン製の微多孔膜をセパレータとして使用しているが、本発明による電池では正極・負極間に多孔性高分子電解質がセパレータの代わりとなることができるため、十分な厚さの多孔性高分子電解質があるならば、従来の電子伝導性のないセパレータを必要としない電池を作製可能である。

【0038】多孔性高分子電解質も従来のセパレータと同様に温度の上昇によりシャットダウン機構が作動すると考えられる。多孔性高分子電解質はある温度まで上昇するとイオン電導性が低下するため、電池の安全化に寄与することが様々な実験をおこなった結果、明らかになった。また、従来のセパレータは、それ自身がイオン導電性がない絶縁体でありイオン伝導の抵抗要因となるが、多孔性高分子電解質はイオン導電性に優れているため、高率放電特性に優れた電池が製作可能である。

【0039】以上のことから、従来の炭素材料の利用率が理論容量の70%程度であったものを、本発明により、利用率を向上させた電池設計が可能となる。つまり、従来の電池設計を改め、負極の炭素材料の削減し、正極活物質を増量させ、そして多孔性高分子電解質を使用することにより、金属リチウムの電析が可能となる。この金属リチウムが放電に関与する分が容量増加に寄与する。また間欠充電法を組み合わせることにより、金属リチウムの放電に寄与する割合が増加し、より好ましい結果が得られる。

【0040】電極の表面および孔中に充填する有孔性高分子としては、ポリビニリデンフルオライド(PVdF)、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル、ポリアクリロニトリル、ポリビニリデンフルオライド、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメ

タクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソプレン及びこれらの誘導体を単独で、あるいは混合して用いてもよい。また、上記高分子を構成する各種モノマーを共重合させた高分子を用いてもよい。

【0041】有孔性高分子の作製には、水、リン酸や酢酸、塩酸、硝酸等の酸性水溶液、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム等のアルカリ性水溶液、エタノールやメタノール等のアルコール類、もしくはこれらのアルコールと水との混合溶液を用いてもよい。

【0042】非水系電解液の溶媒としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1、2-ジメトキシエタン、1、2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテート等の極性溶媒及びこれらの混合物を用いてもよい。

【0043】非水系電解液の溶媒に溶解するリチウム塩としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiSCN 、 LiI 、 LiCF_3SO_3 、 LiCl 、 LiBr 、 LiCF_3CO_2 等のリチウム塩及びこれらの混合物を用いてもよい。

【0044】正極材料たるリチウムを吸蔵放出可能な化合物としては、無機化合物としては、組成式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ 、または $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ （ただし、Mは遷移金属、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 2$ ）で表される、複合酸化物、トンネル状の孔を有する酸化物、層状構造の金属カルコゲン化合物を用いることができる。その具体例としては、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 NiOOH 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 MnO_2 、 FeO_2 、 V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 TiO_2 、 TiS_2 等が挙げられる。また、有機化合物としては、例えばポリアニリン等の導電性高分子等が挙げられる。さらに、無機化合物、有機化合物を問わず、上記各種活物質を混合して用いてもよい負極活物質に使用する炭素材料としては、グラファイト、易黒鉛化性炭素、難黒鉛化性炭素、低温焼成炭素、黒鉛化MCMB、黒鉛化メソフェーズピッチ系炭素、天然黒鉛等の炭素材料を用いてもよい。また、これらの混合物を使用してもよい。さらに炭素材料に加えてリチウムと合金を形成する元素を負極に添加してもよい。

【0045】電池ケースの材料としては、アルミニウム、マグネシウム、チタン、鉄等の金属ケースを用いても良く、また、アルミ合金、チタン合金等の金属合金ケースでも良い。さらに、アルミニウム箔と樹脂膜を併用したケースでも良い。この樹脂膜として、具体的にはポリプロピレン、ポリエチレン、フッ素樹脂等があり、電

解液により膨潤しにくく、さらに反応しにくいものであればあらゆる樹脂膜が使用できる。

【0046】

【実施例】以下、本発明の好適な実施例を説明する。

【0047】【実施例1】下記の手順にしたがって、非水電解質二次電池（A）と（B）とを製作した。

【0048】はじめに、本発明による電池（A）を製作した。正極は、コバルト酸リチウム42.5wt%、アセチレンブラック3wt%、ポリビニリデンフルオライド（PVdF）4.5wt%、n-メチルピロリドン（NMP）50.0wt%を混合したものを、幅100[mm]、長さ550[mm]、厚さ10[μm]のアルミニウム薄膜の両面に塗布し、150[℃]で乾燥してNMPを蒸発させて製作した。この正極をプレスして電極の厚さを370[μm]から180[μm]まで薄くし、幅20[mm]、長さ550[mm]のサイズに切断した。

【0049】負極は、グラファイト36wt%、PVdF4wt%、NMP60wt%を混合した活物質ペーストを幅80[mm]、長さ550[mm]、厚さ10[μm]の銅箔の両面に塗布し、150[℃]で乾燥してNMPを蒸発させて製作した。

【0050】続いて負極に有孔性高分子含浸処理を行った。ポリアクリロニトリル（PAN）10wt%とNMP90wt%とを混合した高分子溶液を塗布して2分間放置し、負極合剤層の空孔中に高分子溶液を浸透させた後、水に浸漬してNMPを抽出し、電極孔中のPANを多孔化する。この負極を100[℃]で25分間乾燥し、水を除去した。この負極をプレスして、厚みを130[μm]にした後、再度有孔性高分子含浸処理し、電極の厚さを165[μm]とした後、幅20[mm]、長さ550[mm]のサイズに切断した。

【0051】上記正極には電池電圧4.15[V]まで充電したときの充電電気が500mAhとなる活物質が含まれており、負極中のグラファイトにはLiC₆まで充電した時の電気が400[mAh]となるように塗布量を調節した。

【0052】これらの正・負極を組み合わせてエレメントを作製後、高さ45[mm]、幅23[mm]、厚さ6[mm]のステンレスケースに挿入した。さらに、体積比1:1のエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒に1mol/lのLiPF₆を溶解させた電解液を注入して、本発明による公称容量450[mAh]の電池（A）を製作した。ここで、正極の充電電気が500[mAh]であり、公称容量が450[mAh]であるが、この差、約50[mAh]は負極活物質で生じる不可逆容量である。

【0053】次に比較例として電池（B）を製作した。正極は電池（A）と同一のものを使用した。負極は多孔性高分子含浸処理をおこなわず製作した。つまり、グラ

ファイト36wt%、PVdF4wt%、NMP60wt%を混合した活物質ペーストを幅80[mm]、長さ550[mm]、厚さ10[μm]の銅箔に塗布し、150℃で乾燥してNMPを蒸発させたのちに厚さ140[μm]にプレスしたのち、幅20[mm]、長さ550[mm]のサイズに切断して負極とした。

【0054】これらの正・負極と、厚さ25[μm]、幅20[mm]のポリエチレンセパレータとを組み合わせてエレメントを作製後、高さ45[mm]、幅23[mm]、厚さ6[mm]のステンレスケースに挿入した。さらに、体積比1:1のエチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの混合溶媒に1[mol/l]のLiPF₆を溶解した電解液を注入して、公称容量450[mAh]の電池（B）を製作した。

【0055】電池（A）は、負極合剤層の空孔中に有孔性高分子電解質を備えたもので、以下の充電方法を採用した。炭素材料のインターカレート領域において、450[mA]（1C相当）の電流で定電流充電した。この後、金属リチウム析出領域において間欠充電をおこなった。この間欠充電では、充電電流225[mA]（0.5C相当）で2秒の充電期間と、停電（2秒）放電（1秒）停電（2秒）で構成される休止期間と放電期間との組み合わせとを交互に繰り返すものである。放電期間における放電電流は100[mA]とした。間欠充電により正極活物質の充電電気が設計値に達した時、充電終了した。

【0056】電池（B）は、負極合剤層の空孔中に有孔性高分子電解質を含まず、ポリエチレンセパレータを備えている。また、充電は従来と同じ定電流/定電圧充電をおこなった。図2には充放電サイクルを繰り返した電池（A）と（B）の、サイクル数と放電容量の関係を示した。図2から、負極合剤層の空孔中に有孔性高分子電解質を備えた電池（A）では、電池のサイクル特性が向上することがわかる。

【0057】この理由としては、有孔性高分子電解質が金属リチウムのデンドライト化と金属リチウムの脱離とを抑えたためであること、ならびに電流の集中がおこりにくくなったこと、金属リチウムが比較的均一に析出したため可逆性が向上したことが考えられる。

【0058】次に電圧4.15Vまで充電した電池

（A）、（B）を短絡試験した。外部短絡試験では、抵抗（200Ω/50mV）を介して電池を短絡させた。内部短絡試験では、木板上に横置きした電池の中央部に、直径2.5[mm]、長さ70[mm]の釘を貫通させた。それぞれ、試験（1）は電池を室温の状態で短絡させ、試験（2）は電池を60℃に加熱してから短絡させた。短絡試験はそれぞれの試験条件について、各5個づつ行った。試験結果を表1に示した。

【0059】

【表1】

試験条件	短絡試験での破裂個数	
	電池 (A)	電池 (B)
外部短絡試験 (1)	0	2
外部短絡試験 (2)	0	5
内部短絡試験 (1)	0	2
内部短絡試験 (2)	0	5

【0060】表1の結果、本発明による電池(A)は全く破裂が起こらず、安全性が高いことがわかった。これに対し、従来の電池(B)は特に60℃での危険性が高い。これは金属リチウムがデンドライト状に析出したためと考えられる。これに対して電池(A)ではデンドライトの析出が抑えられたため、安全性が向上したと考えられる。

【0061】

【発明の効果】本発明による非水電解質二次電池は、従来のリチウムイオン電池よりも金属リチウムを充放電に関与させる分だけ高容量となる。また、負極合剤層の空孔内に多孔性高分子電解質を存在させることによって、リチウムのデンドライトの生成を抑制し、安全性を向上*

*させることができる。さらに、金属リチウムの可逆性を向上させ、電池のサイクル特性を大幅に向上させることができる。

【0062】これに加えて間欠充電法をとることにより、金属リチウムの放電に寄与する割合が増加し、電池の高容量化が達成できる。本発明により、金属リチウムを利用した高容量の負極を作製することができ、従来の電池よりも高容量の電池製作が可能となった。また多孔性高分子電解質を使用することで、従来の孔のない固体電解質を使用したものよりも高率での放電が可能となり、高性能の電池が製作できる。

【図面の簡単な説明】

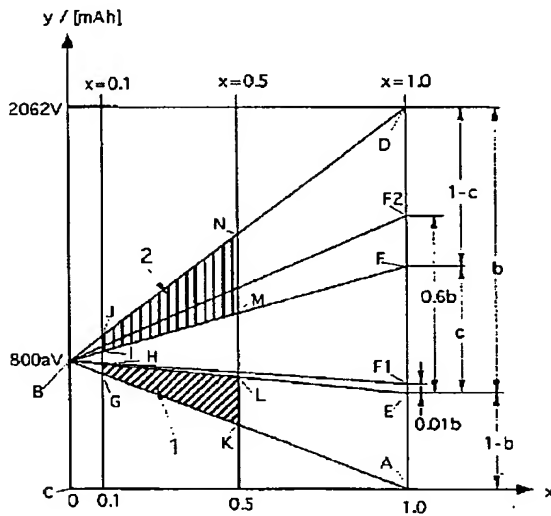
【図1】負極合剤層の各部分の体積と理論容量の関係を示す図。

【図2】電池(A)と(B)の、サイクル数と放電容量の関係を示した図。

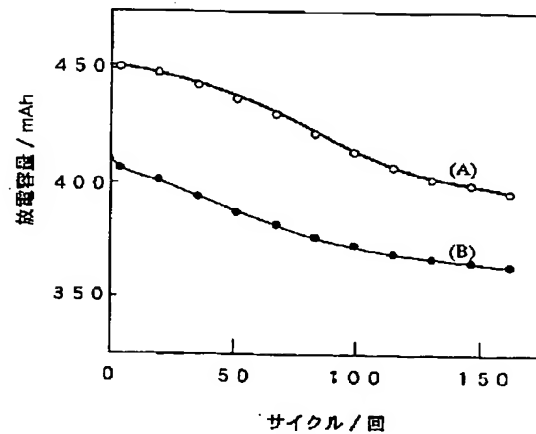
【符号の説明】

- 1 負極合剤層の空孔部分で、有孔性高分子電解質が存在しない空孔
- 2 有孔性高分子電解質の孔の部分

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H014 AA02 BB11 EE02 EE05 EE08
EE10 III01 III02 III04
5H029 AJ03 AK03 AL06 AL07 AL08
AM03 AM04 AM05 AM07 AM16
CJ16 HJ09 HJ19